

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>A01N 25/04, 53/00 // (A01N 53/00, 25:04)</b>		<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/37538</b>
		<b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b>	16. Oktober 1997 (16.10.97)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP97/01568 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 27. März 1997 (27.03.97) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 196 13 974.0      9. April 1996 (09.04.96)      DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> SIRINYAN, Kirkor [TR/DE]; Humperdinckstrasse 12, D-51467 Bergisch Gladbach (DE). BÖCKER, Thomas [DE/DE]; Im Rottfeld 14, D-42799 Leichlingen (DE). MRUSEK, Klaus [DE/DE]; Am Katterbach 66, D-51467 Bergisch Gladbach (DE). SCHNEIDER, Ulrike [DE/DE]; Am Bendenbusch 9, D-40764 Langenfeld (DE). SONNECK, Rainer [DE/DE]; Ottweilerstrasse 12, D-51375 Leverkusen (DE). <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, HU, IL, JP, KR, KZ, LK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, TR, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
<b>(54) Title:</b> NEW INSECTICIDE SUSPENSION CONCENTRATES			
<b>(54) Bezeichnung:</b> NEUE, INSEKTIZIDE SUSPENSIONSKONZENTRATE			
<b>(57) Abstract</b>  Aqueous suspensions of insecticide active substances are characterised in that they contain (a) 0.1 to 12.5 % of an inorganic carrier with 1 to 30 µm large particles applied on the active substance; (b) 2.5 to 10 % formulation additive; (c) 62.5 to 97.4 % water; (d) 0 to 15 % glycerine.			
<b>(57) Zusammenfassung</b>  Die vorliegende Erfindung betrifft wäßrige Suspensionen von insektiziden Wirkstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß sie a) 0,1 bis 12,5 % eines anorganischen Trägers mit einer Teilchengröße von 1 bis 30 µm auf den Wirkstoff aufgebracht ist, b) 2,5 bis 10 % Formulierungshilfsmittel, c) 62,5 % bis 97,4 % Wasser, d) 0 bis 15 % Glycerin enthalten.			

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Letland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brazillen	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Neue, insektizide Suspensionskonzentrate

5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue, wäßrige Suspensionen insektizider Wirkstoffe.

Bei der Anwendung schwer wasserlöslicher Wirkstoffe in Form von wasserverdünnten Spritzmitteln ist es notwendig, mit Wasser suspendierbare Formulierungen für diese Wirkstoffe herzustellen. Dazu werden die Wirkstoffe gemahlen und mit Emulgatoren, Dispergatoren und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen vermischt.  
10 Die Herstellung solcher Formulierungen ist z.B. in DE 28 11 828, DE 32 40 862 beschrieben.

Es ist bekannt, daß man  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  als Formulierungshilfsmittel zur Herstellung von insektiziden Formulierungen verwendet. So wird beispielsweise in der Patentschrift US 51 10 594 die Verwendung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zur Herstellung von  
15 insektizidhaltigen, imprägnierten Papierbeschichtungen beschrieben. In der Anmeldung ES-A 20 22 016 werden  $\text{TiO}_2$ -haltige Insektizidbeschichtungen beschrieben.

In der EP-A 391 851 werden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltige Feststoff-Formulierungen beschrieben.

In den Patentschriften JP 01268604 und JP 01258603 werden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltige insektizide Suspensionen beschrieben.

20 Die in diesen Formulierungen eingesetzten Oxide verbessern im wesentlichen die physikalischen Eigenschaften wie Filmbildung oder Suspensionsstabilität der Formulierung.

In der Patentschrift JP 01279802 werden mit Chlorpyrifos imprägnierte  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Träger, die zur Herstellung von Pulverformulierungen eingesetzt werden, beschrieben. Durch diese Maßnahme soll eine bessere Applizierbarkeit  
25 durch eine Staubbildung erzielt werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft wäßrige Suspensionen von insektiziden Wirkstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß sie

- a) 0,1 bis 12,5 % eines anorganischen Trägers mit einer Teilchengröße von 1 bis 30  $\mu\text{m}$ , auf den fester Wirkstoff aufgebracht ist,
- b) 2,5 bis 10 % Formulierungshilfsmittel,
- c) 62,5 bis 97,4 % Wasser
- 5 d) 0 bis 15 % Glycerin

enthalten (die %-Angaben sind Gewichtsprozente).

Die erfindungsgemäßen Formulierungen eignen sich hervorragend zur Herstellung von Spritzbrühen für den professionellen Einsatz bei der Schädlingsbekämpfung in Haushalt, Gewerbe, Stallungen etc. Sie zeichnen sich durch hervorragende Lager-  
10 stabilität sowie sehr gute Dispergierbarkeit in Wasser aus. Sie sind außerdem preiswert herzustellen. Die ausgewählten Lösungsmittel sind unproblematisch für den Anwender.

Als Wirkstoffe seien bevorzugt genannt die im Hygiene- und professionellen Schädlingsbekämpfungsbereich eingesetzten Insektizide wie Carbamate, Pyrethroide, Phosphorsäureester, sowie Mischungen dieser Wirkstoffe mit Synergisten.  
15

Als Carbamate seien genannt substituierte Phenyl- und Naphthylcarbamate.

Bevorzugt seien genannt:

- 2-Isobutylphenyl-N-methylcarbamate,
- 4-Dimethylamino-3-methyl-phenyl-N-methylcarbamate,
- 20 - 2-Isopropoxy-phenyl-N-methylcarbamate,
- 1-Naphthyl-N-methylcarbamate,
- m-Tolyl-N-methylcarbamate,
- 3,4-Xylol-N-methylcarbamate,
- 3,5-Xylol-N-methylcarbamate,
- 25 - 2-[1,3-Dioxolan-2-yl]-phenyl-N-methylcarbamate.

Als Pyrethroide seien bevorzugt genannt die Verbindungen mit den common names Permethrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Cyfluthrin und  $\beta$ -Cyfluthrin.

Als Phosphorsäureester seien bevorzugt genannt die Verbindungen mit den common names Fenitrothion, Trichlorfon.

Als Synergist für diese Verbindungen sei bevorzugt genannt Piperonylbutoxid.

5 Besonders bevorzugte Wirkstoffe sind Pyrethroide. Ganz besonders bevorzugtes Pyrethroid ist  $\beta$ -Cyfluthrin.

Anorganische Träger sind  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{SiO}_2$  bzw. deren Mischungen untereinander.

Besonders bevorzugter Träger ist  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

10 Die auf einem anorganischen Träger aufgetragenen Wirkstoffe liegen zu 0,1 bis 12,5 %, bevorzugt 0,1 bis 7,5 %, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 5 % vor. Zusätzlich kann die Formulierung auch enthalten: freien festen Wirkstoff in Konzentrationen von 0,1 bis 12,5 %, bevorzugt 0,1 bis 7,5 %, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 5 %. Freier Wirkstoff kann herstellungsbedingt, z.B. verursacht durch Abrieb vorliegen. Die Menge des auf Träger aufgetragenen Wirkstoffs und  
15 des freien Wirkstoffs zueinander kann breit variieren.

Die mittlere Teilchengröße des Trägers auf den Wirkstoff aufgebracht ist, z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{TiO}_2$  liegt bei 1,0 bis 30,0  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 5,0 bis 25,0  $\mu\text{m}$ , ganz besonders bevorzugt 6,0 bis 15,0  $\mu\text{m}$ .

20 Das Träger-Wirkstoff-System kann als symmetrisches kugelförmiges oder asymmetrisches Gebilde vorliegen. Seine Teilchengröße wird mittels bekannter Analysenmethode wie Siebanalyse usw. ermittelt.

Die Wirkstoff-Beschichtung der Träger kann durch gängige Beschichtungsverfahren wie Tauchen oder Besprühen und anschließendes Verdampfen des Lösungsmittels erzielt werden. Der mit dem Wirkstoff beschichtete Träger kann gegebenenfalls anschließend mit weiterem fein gemahlenem Wirkstoff vermischt und  
25 homogenisiert werden.

Eine andere Möglichkeit stellt die in situ Herstellung einer Abmischung bestehend aus mit dem Wirkstoff beschichtetem Träger und freiem, feinpulverigem Wirkstoff

dar. Die Herstellung solcher Systeme kann bekannterweise mittels Variierung der Konzentration der Wirkstoff-Lösung, Verdampfungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels usw. gesteuert werden.

5 Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Formulierungen übliche Hilfsstoffe wie Emulgatoren, Stabilisatoren, Konservierungsmittel, Antioxidantien oder Geruchsmarkierungsmittel enthalten.

10 Als Emulgatoren seien genannt: nicht ionogene Tenside, z.B. polyoxyethyliertes Rizinusöl, polyoxyethyliertes Sorbitan-monooleat, Sorbitanmonostearat, Glycerinmonostearat, Polyoxyethylstearat, Alkylphenolpolyglykoether, beispielsweise analog US-PS 39 48 636 oder analog GB-PS 148 010; anionenaktive Tenside, wie Na-Laurylsulfat, Fettalkoholethersulfate, Mono/Dialkylpolyglykoether-orthophosphorsäureester-monoethanolaminsalz und Sulfobernsteinsäure-alkalisalze beispielsweise analog DE 32 40 862; kationenaktive Tenside wie Cetyltrimethylammoniumchlorid, ampholytische Tenside wie Di-Na-N-lauryl- $\beta$ -imino-dipropionat  
15 oder Lecithin.

Als Stabilisatoren und Antioxidantien seien genannt Sulfite oder Metabisulfite wie Kaliummetabisulfit, organische Säuren wie Citronensäure und Ascorbinsäure, anorganische Säuren wie Salzsäure oder Schwefelsäure, Phenole wie Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol und Tocophenol.

20 Als Konservierungsmittel seien genannt Formaldehyde bzw. Formaldehyd-abspaltende Mittel und Derivate der Benzoesäure wie z.B. p-Hydroxybenzoesäure.

Als weitere Hilfsmittel seien genannt: Entschäumungsmittel auf Polysiloxanbasis und Verdickungsmittel auf Polysaccharidbasis.

25 Die besagten Hilfsmittel können in den erfindungsgemäßen Formulierungen in Gewichtskonzentrationen von 2,5 bis 10 % enthalten sein.

Die Glycerinmenge liegt bei 0 bis 15 %, besonders bevorzugt 7,5 bis 12,5 %. Die Applikation der erfindungsgemäßen Mittel erfolgt auf einfache Weise dadurch, daß man die Suspensionskonzentrate mit der gewünschten Menge Wasser verdünnt, kurz verrührt und auf die Wände usw. appliziert.

Die neuen Suspensionskonzentrate zeichnen sich durch ihre hervorragende Sedimentstabilität aus.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele erläutert.

**Beispiel 1**

	11,8 g	$\beta$ -Cyfluthrin beschichtetes $\text{Al}_2\text{O}_3$ (1) und freier Wirkstoff
	3,0 g	Emulgator 373 Tri(methylstyryl)phenoethoxylat (29 EO)
	11,6 g	Glycerin
5	0,36 g	Xanthan-gum (ein hochmolekulares Polysaccharid)
	0,025 g	Schwefelsäure 96 %ig, technische Ware
	0,1 g	Acrylmethanol-mono-hemiformal
	73,1 g	entionisiertes Wasser

**(1) Herstellung**

- 10            125,0 g  $\beta$ -Cyfluthrin werden in 2.000 ml Aceton gelöst mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  der Teilchengröße 4,8 bis 22,5  $\mu\text{m}$  versetzt und das Aceton bei 54°C unter  $\text{N}_2$  abdestilliert. Man bekommt mit  $\beta$ -Cyfluthrin beschichtete  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger. Die freie, nicht beschichtete Wirkstoffmenge liegt bei ca. 20 %. Die mittlere Teilchengröße des freien, nicht beschichteten Wirkstoffes liegt bei
- 15            ca. 11  $\mu\text{m}$ .

**Beispiel 2**

	11,8 g	$\beta$ -Cyfluthrin beschichtetes $\text{Al}_2\text{O}_3$ (2) und freier Wirkstoff
	3,0 g	Baykanol SL (ein Kondensationsprodukt eines 1 bis 2-fach sulfo-nierten Diarylether-Isomerengemisches der Fa. Bayer AG)
	1,0 g	Baysilon-E (ein silikonhaltiger Entschäumer der Fa. Bayer AG)
20	3,5 g	neutraler Emulgator auf Basis Ethylenoxid und Propylenoxid (MG $\sim$ 6.000 g/mole)
	0,5 g	Xanthan-gum (ein hochmolekulares Polysaccharid)
	0,025 g	Schwefelsäure 96 %ig, technische Ware
	80,175 g	entionisiertes Wasser



(2) Herstellung

125,0 g  $\beta$ -Cyflutrin werden in 1.750 ml Aceton gelöst mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  der Teilchengröße 4 bis 28  $\mu\text{m}$  versetzt und das Aceton bei 54°C unter  $\text{N}_2$  abdestilliert.

- 5 Man bekommt mit  $\beta$ -Cyfluthrin beschichteten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger. Die freie, nicht beschichtete Wirkstoffmenge liegt bei ca. 30 %.

Die Teilchengröße des freien, nicht beschichteten Wirkstoffs liegt bei ca. 6  $\mu\text{m}$ .

Vergleichsbeispiel

- |    |         |  |
|----|---------|--|
| 10 | 11,8 g  | $\beta$ -Cyfluthrin mit der mittleren Teilchengröße von $\sim 4 \mu\text{m}$ |
|    | 3,0 g   | Emulgator 373  |
|    | 11,6 g  | Glycerin   |
|    | 0,36 g  | Xanthan-gum  |
|    | 0,025 g | Schwefelsäure 96 %ig, technische Ware  |
| 15 | 0,1 g   | Acrylmethanol-mono-hemiformal  |
|    | 73,1 g  | entionisiertes Wasser  |

**Beispiel A****Prüfung auf Residualwirkung****Versuchsmethode**

- Formulierung: SC = suspension concentrate.
- 5 Oberflächen: PVC (Tarket spezial, lichtgrün, Artikel Nr. 657.427.52), lackiertes Sperrholz (Lack von Herbol Malerqualität weiß, 301 RAL 9010), unlasierte Kacheln (Villeroy und Boch, Art. 2103, Col. 435, Nuance 558), (Größe: 15 x 15 cm = 225 cm<sup>2</sup>)
- Testtiere: Blattella germanica L 5, Blatta orientalis L 5
- Behandlung der Oberflächen: Das Besprühen der Oberflächen wird in einem Abzug durchgeführt, in dem die Luft so reguliert werden kann, daß der Sprühstrahl nicht beeinträchtigt wird. Die Formulierungen werden in Leitungswasser gelöst. Der Sprühvorgang erfolgt mit einer Glasdüse bei einem Luftdruck von 0,1 bar aus einer Entfernung von 13 cm. Die Aufwandmenge beträgt 2,5 cm<sup>3</sup>/Oberfläche, was abzüglich Sprühverlust einer Sprühmenge von 100 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> entspricht.
- 10 Tiermaterial und Auswertung: Jeweils 5 Testtiere werden auf den Oberflächen innerhalb von talkumierten Glasringen (Durchmesser 9,4 cm, Höhe 5,5 cm) gehalten. Die Tiere werden einen Tag nach Behandlung sowie nach 1, 2, 3, 4, 6 und 8 Wochen sowie weiter in vierwöchigen Abständen auf die Oberflächen gesetzt und blieben dort jeweils für 24 Stunden expositioniert.
- Die Auswertung erfolgte auf % knock down nach 15, 30 und 60 Minuten danach nach 2, 3, 4, 5, 6 und 8 Stunden. Nach 24 Stunden wird die prozentuale Abtötung bestimmt und die Tiere von den Oberflächen genommen.

Residualwirkung von  $\beta$ -Cyfluthrin in verschiedenen Formulierungen auf unterschiedlichen Unterlagen.

			100 % Mortalität innerhalb von 24 Stunden bis zu Wochen		
Testtiere	Formulierung	Aufwandmenge mg a.i./m <sup>2</sup>	PVC	lackiertes Holz	unlasierte Kacheln
Blatella germanica 5. Larvenstadium	Beispiel 1	5,0	6	16	12
		7,5	8	20	12
		10,0	12	>28	24
	Vergleichsbeispiel	10,0	4	20	12
Blatta orientalis 5. Larvenstadium	Beispiel 1	5,0	6	12	>28
		7,5	12	24	>28
		10,0	20	24	>28
	Vergleichsbeispiel	10,0	6	12	>28

Residualwirkung von  $\beta$ -Cyfluthrin in verschiedenen Formulierungen auf unterschiedlichen Unterlagen.

			100 % Mortalität innerhalb von 24 Stunden bis zu Wochen		
Testtiere	Formulierung	Aufwandmenge mg a.i./m <sup>2</sup>	PVC	lackiertes Holz	unlasierte Kacheln
Blatella germanica 5. Larvenstadium	Beispiel 2	5,0	6	16	12
		7,5	8	20	12
		10,0	12	>28	24
	Vergleichsbeispiel	10,0	4	20	12
Blatta orientalis 5. Larvenstadium	Beispiel 2	5,0	6	12	>28
		7,5	12	24	>28
		10,0	20	24	>28
	Vergleichsbeispiel	10,0	6	12	>28

**Patentansprüche**

1. Wäßrige Suspensionen von insektiziden Wirkstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß sie
- 5           a)    0,1 bis 12,5 % eines anorganischen Trägers mit einer Teilchengröße von 1 bis 30  $\mu\text{m}$  auf den Wirkstoff aufgebracht ist,
- b)    2,5 bis 10 % Formulierungshilfsmittel,
- c)    62,5 bis 97,4 % Wasser
- d)    0 bis 15 % Glycerin
- enthalten (die %-Angaben beziehen sich auf Gewichtsprozent).

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No  
PCT/EP 97/01568

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 A01N25/04 A01N53/00 //(A01N53/00,25:04)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 029 626 A (SHELL INT RESEARCH) 3 June 1981 see page 1, paragraph 4 - page 2, paragraph 3 see page 3, paragraph 6 ---	1
X	US 4 678 774 A (PUTTER IRVING ET AL) 7 July 1987 see column 2, line 23 - line 40 see column 3, line 9 - line 22 --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 July 1997

Date of mailing of the international search report

16.07.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Lamers, W

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: 31 Application No

PCT/EP 97/01568

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 9329  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class A97, AN 93-232211  XP002034193  &amp; JP 05 155 706 A (NIPPON SODA CO) , 22  June 1993  see abstract</p> <p>---</p>	1
X	<p>WO 95 15146 A (FIRMENICH &amp; CIE ;HOLZNER  GUENTER (CH)) 8 June 1995  see page 2, line 20 - line 24  see page 3, line 1 - line 10  see page 3, line 29 - line 33  see page 4, line 1 - line 5  see page 7, line 1 - line 6  see page 7, line 29 - line 34  see page 12; example 6  see claim 17</p> <p>---</p>	1
X	<p>WO 95 26631 A (MONSANTO CO) 12 October  1995  see claim 1  see page 10, line 35 - page 11, line 10  see page 11, line 15 - line 20</p> <p>---</p>	1
X	<p>GB 1 173 027 A (SHELL) 3 December 1969  see claims 1,3,4</p> <p>---</p>	1
X	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 102, no. 25,  24 June 1985  Columbus, Ohio, US;  abstract no. 216909,  XP002034192  see abstract  &amp; JP 60 013 701 A (SUMITOMO) 24 January  1985</p> <p>---</p>	1
P,X	<p>WO 96 25850 A (HOECHST AG ;FRISCH GERHARD  (DE); ZIMMERMANN ANDREAS (DE); SCHWERTF)  29 August 1996  see page 4, paragraph 2 - page 5,  paragraph 2</p> <p>---</p>	1
A	<p>DE 837 243 C (BAYER) 21 April 1952  see page 1, line 10 - line 20</p> <p>---</p>	1

-/--

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No  
PCT/EP 97/01568

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8949 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 89-359856 XP002034194 &amp; JP 01 268 604 A (KUMIAI CHEM IND CO LTD) , 26 October 1989 cited in the application see abstract</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8947 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 89-345116 XP002034195 &amp; JP 01 258 603 A (KUMIAI CHEM IND CO LTD) , 16 October 1989 cited in the application see abstract</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8335 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 83-750620 XP002034196 &amp; JP 58 124 703 A (SUMITOMO CHEM CO LTD) , 25 July 1983 see abstract</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/01568

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0029626 A	03-06-81	AU 540479 B AU 6459780 A BR 8007612 A	22-11-84 28-05-81 02-06-81
US 4678774 A	07-07-87	NONE	
WO 9515146 A	08-06-95	NONE	
WO 9526631 A	12-10-95	AU 2199295 A CA 2186625 A CZ 9602893 A EP 0753994 A PL 316632 A	23-10-95 12-10-95 15-01-97 22-01-97 03-02-97
GB 1173027 A	03-12-69	BE 719053 A DE 1769915 A FR 1583474 A NL 6811082 A,B	05-02-69 29-07-71 31-10-69 11-02-69
WO 9625850 A	29-08-96	DE 19506141 A AU 4718496 A AU 4879396 A WO 9625950 A WO 9626890 A	29-08-96 11-09-96 11-09-96 29-08-96 06-09-96
DE 837243 C		NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen  
PCT/EP 97/01568

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 6    A01N25/04    A01N53/00    //(A01N53/00,25:04)		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6    A01N		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 029 626 A (SHELL INT RESEARCH) 3.Juni 1981 siehe Seite 1, Absatz 4 - Seite 2, Absatz 3 siehe Seite 3, Absatz 6 ---	1
X	US 4 678 774 A (PUTTER IRVING ET AL) 7.Juli 1987 siehe Spalte 2, Zeile 23 - Zeile 40 siehe Spalte 3, Zeile 9 - Zeile 22 --- <div style="text-align: center;">-/--</div>	1
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie</span> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">2.Juli 1997</div>		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">16.07.97</div>
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Lamers, W</div>

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: des Aktenzeichens

PCT/EP 97/01568

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 9329  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class A97, AN 93-232211  XP002034193  &amp; JP 05 155 706 A (NIPPON SODA CO) ,  22.Juni 1993  siehe Zusammenfassung  ---</p>	1
X	<p>WO 95 15146 A (FIRMENICH &amp; CIE ;HOLZNER  GUENTER (CH)) 8.Juni 1995  siehe Seite 2, Zeile 20 - Zeile 24  siehe Seite 3, Zeile 1 - Zeile 10  siehe Seite 3, Zeile 29 - Zeile 33  siehe Seite 4, Zeile 1 - Zeile 5  siehe Seite 7, Zeile 1 - Zeile 6  siehe Seite 7, Zeile 29 - Zeile 34  siehe Seite 12; Beispiel 6  siehe Anspruch 17  ---</p>	1
X	<p>WO 95 26631 A (MONSANTO CO) 12.Oktober  1995  siehe Anspruch 1  siehe Seite 10, Zeile 35 - Seite 11, Zeile  10  siehe Seite 11, Zeile 15 - Zeile 20  ---</p>	1
X	<p>GB 1 173 027 A (SHELL) 3.Dezember 1969  siehe Ansprüche 1,3,4  ---</p>	1
X	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 102, no. 25,  24.Juni 1985  Columbus, Ohio, US;  abstract no. 216909, °  XP002034192  siehe Zusammenfassung  &amp; JP 60 013 701 A (SUMITOMO) 24.Januar  1985  ---</p>	1
P,X	<p>WO 96 25850 A (HOECHST AG ;FRISCH GERHARD  (DE); ZIMMERMANN ANDREAS (DE); SCHWERTF)  29.August 1996  siehe Seite 4, Absatz 2 - Seite 5, Absatz  2  ---</p>	1
A	<p>DE 837 243 C (BAYER) 21.April 1952  siehe Seite 1, Zeile 10 - Zeile 20  ---</p>	1
	<p>---</p>	

-/--

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internes Aktenzeichen

PCT/EP 97/01568

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 8949  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class A97, AN 89-359856  XP002034194  &amp; JP 01 268 604 A (KUMIAI CHEM IND CO LTD)  , 26.Oktober 1989  in der Anmeldung erwähnt  siehe Zusammenfassung  ---</p>	1
A	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 8947  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class A97, AN 89-345116  XP002034195  &amp; JP 01 258 603 A (KUMIAI CHEM IND CO LTD)  , 16.Oktober 1989  in der Anmeldung erwähnt  siehe Zusammenfassung  ---</p>	1
A	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 8335  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class C03, AN 83-750620  XP002034196  &amp; JP 58 124 703 A (SUMITOMO CHEM CO LTD) ,  25.Juli 1983  siehe Zusammenfassung  -----</p>	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT, EP 97/01568

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0029626 A	03-06-81	AU 540479 B AU 6459780 A BR 8007612 A	22-11-84 28-05-81 02-06-81
US 4678774 A	07-07-87	KEINE	
WO 9515146 A	08-06-95	KEINE	
WO 9526631 A	12-10-95	AU 2199295 A CA 2186625 A CZ 9602893 A EP 0753994 A PL 316632 A	23-10-95 12-10-95 15-01-97 22-01-97 03-02-97
GB 1173027 A	03-12-69	BE 719053 A DE 1769915 A FR 1583474 A NL 6811082 A,B	05-02-69 29-07-71 31-10-69 11-02-69
WO 9625850 A	29-08-96	DE 19506141 A AU 4718496 A AU 4879396 A WO 9625950 A WO 9626890 A	29-08-96 11-09-96 11-09-96 29-08-96 06-09-96
DE 837243 C		KEINE	